

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 6 月 5 日 (05.06.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/046108 A1(51) 国際特許分類: C09K 11/06, H05B
33/14, C08G 61/12, 73/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/12394

(22) 国際出願日: 2002 年 11 月 27 日 (27.11.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

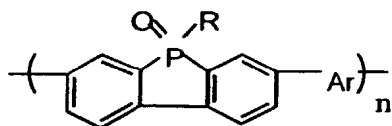
(30) 優先権データ:
特願 2001-366242
2001 年 11 月 30 日 (30.11.2001) JP
特願 2002-103484 2002 年 4 月 5 日 (05.04.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学
工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY,
LIMITED) [JP/JP]; 〒541-8550 大阪府 大阪市 中央区
北浜四丁目 5 番 33 号 Osaka (JP). 独立行政法人産業
技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF AD-
VANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOL-
OGY) [JP/JP]; 〒100-0013 東京都 千代田区 霞ヶ関 1 丁
目 3 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 正
人 (TANAKA, Masato) [JP/JP]; 〒194-0004 東京
都 町田市 鶴間 1434-2 Tokyo (JP). 牧岡 良和
(MAKIOKA, Yoshikazu) [JP/JP]; 〒305-0045 茨城
県 つくば市 梅園 2-27-4-102 Ibaraki (JP). 大西 敏博
(OHNISHI, Toshihiro) [JP/JP]; 〒165-0026 東京都 中野区 新井 2-46-9-213 Tokyo (JP). 鈴木 智之 (SUZUKI, To-
moyuki) [JP/JP]; 〒305-0821 茨城県 つくば市 春日
2-40-1-512 Ibaraki (JP). 土居 秀二 (DOI, Shuji) [JP/JP];
〒305-0045 茨城県 つくば市 梅園 2-13-1-1-201 Ibaraki
(JP).(74) 代理人: 浅村 皓, 外 (ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒
100-0004 東京都 千代田区 大手町 2 丁目 2 番 1 号 新
大手町ビル 3 3 1 Tokyo (JP).(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,
LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特
許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).添付公開書類:
— 国際調査報告書2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) 発明の名称: エレクトロルミネッセンス素子



(1)

having 9-oxo-9-phosphafluorene-2,7-diyl skeletons and arylene skeletons in the main chain and has a thickness of 1 nm to 10 μm:
(1) wherein R represents hydrogen, alkyl, cycloalkyl, aralkyl, aryl, alkyloxy, cycloalkyloxy, aralkyloxy, or aryloxy; Ar represents
arylene; and n is an integer of 3 to 30,000.(57) Abstract: An electroluminescent element comprising
a pair of electrodes, i.e., a positive electrode and a
negative electrode, at least one of which is transparent
or translucent and an organic layer interposed between
the electrodes, wherein the organic layer comprises a
copolymer represented by the following formula (1) and

[続葉有]

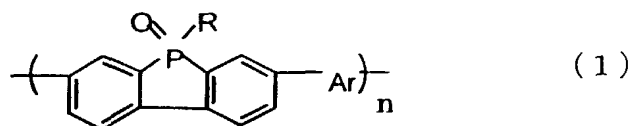


WO 03/046108 A1



(57) 要約:

少なくとも一方が透明又は半透明である一対の陽極及び陰極からなる電極、及び該電極の間に有機層を含むエレクトロルミネッセンス素子であって、該有機層が、下記式（１）で表される、９－オキソ－９－ホスファフルオレン－２，７－ジイル骨格とアリーレン骨格を主鎖に含む共重合体含有し、該有機層の膜厚が１ｎｍ～１０μｍである上記エレクトロルミネッセンス素子：



（式中、Rは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキロキシ基、シクロアルキロキシ基、アラルキロキシ基又はアリーロキシ基を示す；Arはアリーレン基を示す；nは３～３０００の整数を示す）。

明 細 書

エレクトロルミネッセンス素子

5 技術分野

本発明は、9-オキソ-9-ホスファフルオレン-2, 7-ジイル骨格を主鎖に含む共重合体を含有するエレクトロルミネッセンス素子（以下、EL素子ということがある。）に関する。

背景技術

- 10 高分子量の発光材料や電荷輸送材料は、低分子系のそれとは異なり、溶媒に可溶で塗布法により発光素子における発光層や電荷輸送層を形成できることから種々検討されている。発光材料や電荷輸送材料としてEL素子に用いることのできる高分子材料としては、従来、ポリフェニレンビニレン誘導体やポリフルオレン誘導体、ポリフェニレン誘導体などが知られていた。一方、高分子材料である、
- 15 9-オキソ-9-ホスファフルオレン-2, 7-ジイル骨格とアリーレン骨格を主鎖に含む共重合体は公知である（日本化学会第79春季年会（講演番号3D209、821ページ、2001年））が、9-オキソ-9-ホスファフルオレン-2, 7-ジイル骨格を主鎖に含む共重合体を用いたEL素子は知られていなかった。

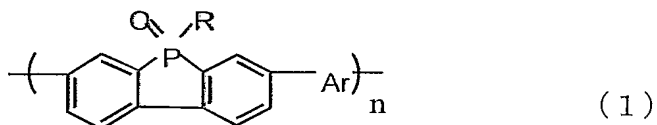
20 発明の開示

本発明の目的は、9-オキソ-9-ホスファフルオレン-2, 7-ジイル骨格を主鎖に含む共重合体を用いた新規なEL素子を提供することにある。

すなわち本発明は、

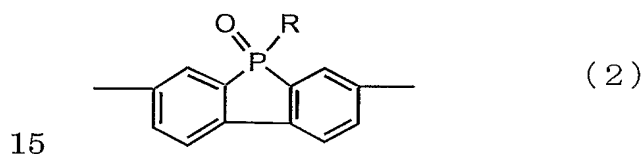
- [1] 少なくとも一方が透明又は半透明である一対の陽極及び陰極からなる電極、
- 25 及び該電極の間に有機層を含むEL素子であって、該有機層が、下記式（1）で表される、9-オキソ-9-ホスファフルオレン-2, 7-ジイル骨格とアリーレン骨格を主鎖に含む共重合体を含有し、該有機層の膜厚が1nm～10μmである（以下、この有機層を下記式（1）で表される共重合体を含む層ということがある）上記EL素子；それを用いた面状光源、セグメント表示装置、若しくは

ドットマトリックス表示装置；又はそれをバックライトとする液晶表示装置：



- 5 (式中、Rは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリー
ル基、アルキロキシ基、シクロアルキロキシ基、アラルキロキシ基又はアリーロ
キシ基を示す；Arはアリーレン基を示す；nは3～30000の整数を示す)。

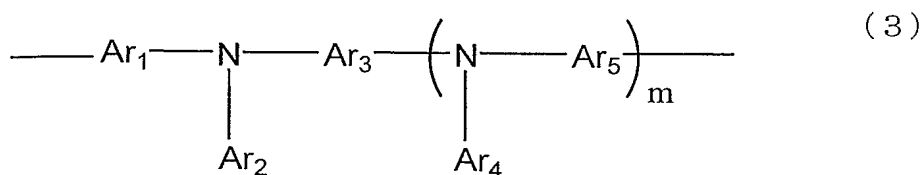
- [2] 少なくとも一方が透明又は半透明である一対の陽極及び陰極からなる電極、
及び該電極の間に有機層を含むEL素子であって、該有機層が、ポリスチレン換
10 算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ であり、下記式(2)及び式(3)で示され
る繰り返し単位を主鎖に含む共重合体を含む上記EL素子；それを用いた面
状光源、セグメント表示装置、若しくはドットマトリックス表示装置；又はそれ
をバックライトとする液晶表示装置：



15

- (式中、Rは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリー
ル基、アルキロキシ基、シクロアルキロキシ基、アラルキロキシ基又はアリーロ
キシ基を示す)

20



(式中、 $A r_1$ 、 $A r_3$ 及び $A r_5$ は、それぞれ独立にアリーレン基又は2価の複素環基を示す； $A r_2$ 及び $A r_4$ は、それぞれ独立にアリール基又は1価の複素環基を示す； m は0～3の整数を示す)。

[3] 上記式(2)及び上記式(3)で示される繰り返し単位を主鎖に含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ である共重合体に関するものである。

発明を実施するための最良の形態

一般式(1)中の $A r$ は置換又は無置換のアリーレン基を示す。アリーレン基としては、例えば6～20の炭素数を有するものが挙げられ、その具体例としては、無置換のアリーレン基としては、1,4-フェニレン基、1,4-ナフタレンジイル基、2,6-ナフタレンジイル基、9,10-アントラセン-ジイル基、1,4-アントラセン-ジイル基、4,4-ビフェニレン基が例示される。置換基としては、前述の一般式(1)の R で示したアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキロキシ基、シクロアルキロキシ基、アラルキロキシ基又はアリーロキシ基から、 R とは独立に選択することができ、その具体例も後述する R 基から選択できる。置換アリーレン基としては、具体的には、2-メチル-1,4-フェニレン基、2,5-ジメチル-1,4-フェニレン基、2,3-ジメチル-1,4-フェニレン基、2,3,4,5,6-テトラメチル-1,4-フェニレン基、2,5-ジメトキシ-1,4-フェニレン基、2,5,10-ビス(1-メチルヘプチロキシ)-1,4-フェニレン基が例示される。

ここで、一般式(1)中の R は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキロキシ基、シクロアルキロキシ基、アラルキロキシ基又はアリーロキシ基を示す。

一般式(1)中の R がアルキル基の場合のアルキル基としては、例えば炭素数1～20、好ましくは1～15の直鎖状又は分岐状のアルキル基が挙げられ、その具体例としては、メチル基、エチル基、 n -又は $i s o$ -プロピル基、 n -、 $i s o$ -、 $s e c$ -又は $t e r t$ -ブチル基、 n -、 $i s o$ -、 $s e c$ -、 $t e r t$ -又は $n e o$ -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、1-メチルヘプチル基、 n -ノニル基などが例示される。

一般式 (1) 中の R がシクロアルキル基である場合のシクロアルキル基としては、例えば炭素数 5 ~ 18、好ましくは 5 ~ 10 のシクロアルキル基が挙げられ、その具体例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロドデシル基などが例示される。

- 5 一般式 (1) 中の R がアラルキル基である場合のアラルキル基としては、例えば炭素数 7 ~ 13、好ましくは 7 ~ 11 のアラルキル基が挙げられ、その具体例としては、ベンジル基、フェチル基、ナフチルメチル基などが例示される。

- 一般式 (1) 中の R がアリール基である場合のアリール基としては、例えば炭素数 6 ~ 18、好ましくは 6 ~ 14 のアリール基が挙げられ、その具体例として
10 は、フェニル基、ナフチル基、それらの置換体であるトリル基、キシリル基が例示される。

- 一般式 (1) 中の R がアラルキル基である場合のアラルキル基としては、例えば炭素数 7 ~ 20、好ましくは 7 ~ 15 のアラルキル基が挙げられ、その具体例としては、メチルフェニル基、エチルフェニル基、メチルナフチル基が例示され
15 る。

- 一般式 (1) 中の R がアルキロキシ基である場合のアルキロキシ基としては、例えば炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 15 のアルキロキシ基が挙げられ、その具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-又は *i s o*-プロポキシ基、*n*-、*i s o*-、*s e c*-又は *t e r t*-ブトキシ基、*n*-、*i s o*-、*s e c*-、*t e r t*-又は *n e o*-ペンチロキシ基、*n*-ヘキシロキシ基、*n*-ヘプチロキシ基、*n*-オクチロキシ基、1-メチルヘプチロキシ基が例示される。
20

- 一般式 (1) 中の R がシクロアルキロキシ基である場合のシクロアルキロキシ基としては、例えば炭素数 5 ~ 18、好ましくは 5 ~ 10 のシクロアルキロキシ基が挙げられ、その具体例としては、シクロペンチロキシ基、シクロヘキシロキシ基、シクロオクチロキシ基、シクロドデシロキシ基などが例示される。
25

一般式 (1) 中の R がアラルキロキシ基である場合のアラルキロキシ基としては、例えば炭素数 7 ~ 13、好ましくは 7 ~ 11 のアラルキロキシ基が挙げられ、その具体例としては、ベンジロキシ基、フェネチロキシ基、ナフチルメトキシ基などが例示される。

一般式（１）中のRがアリーロキシ基である場合のアリーロキシ基としては、例えば炭素数6～18、好ましくは6～14のアリーロキシ基が挙げられ、その具体例としては、フェノキシ基、1-, 2-ナフチロキシ基、それらの置換体であるトリロキシ基、アニシロキシ基が例示される。

- 5 なお、本発明に使用される共重合体は、一般式（１）中の繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでいてもよい。

- 本発明に用いる一般式（１）の共重合体の重合度（ n ）は好ましくは3～30000であり、より好ましくは10～10000である。また、一般式（１）の共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィにより測定した数平均分子量
- 10 は、ポリスチレンを標準試料として、通常 $10^3 \sim 10^8$ 程度であり、好ましくは、 $10^3 \sim 10^7$ であり、より好ましくは、 $2 \times 10^3 \sim 10^6$ である。

- 本発明に用いる一般式（１）の共重合体に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒が例示される。上記共重合体は、その構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に0.1重量%以上溶解
- 15 させることができる。

次に、下記式（２）及び式（３）で示される繰り返し単位を主鎖に含む共重合体について説明する。

一般式（２）における、Rは一般式（１）のRと同様に定義される。

- 上記式（３）における、 Ar_1 、 Ar_3 及び Ar_5 は、それぞれ独立にアリーレン基又は2価の複素環基を示す。また、 Ar_2 及び Ar_4 は、それぞれ独立にアリール基又は1価の複素環基を示す。 m は0～3の整数を示す。 m が2以上の場合、複数ある Ar_4 及び Ar_5 は同一でも異なってもよい。
- 20

ここで、アリーレン基とは、一般式（１）の Ar と同様に定義される。

- 2価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子2個を除いた残りの原子団を
- 25 いい、その炭素数は通常4～60である。2価の複素環基としては、フランゼジイル基、チエニレン基、フルオレンゼジイル基、ピリジンゼジイル基、キノリンゼジイル基、キノキサリンゼジイル基などが例示される。2価の複素環基は置換基を有することができるが、上記2価の複素環基の炭素数には、置換基の炭素数は含まれない。

アリール基は、前記と同様に定義される。

1 価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子 1 個を除いた残りの原子団をいい、その炭素数は通常 4 ～ 60 程度である。1 価の複素環基としては、具体的には、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、

- 5 ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基などが例示され、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基が好ましい。

なお、複素環化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素などのヘテロ原子を

- 10 環内に含むものをいう。

上記式 (3) で示される繰り返し単位における Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、

- Ar_4 及び Ar_5 は、アルキル基、シクロアルキル基、アルキロキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリーロキシ基、アリールシリル基、アリールアミノ基、アラルキル基、アラルキロキシ基、アリールアルキルシリル基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、フェニルエテニル基、アルキルフェニルエテニル基、アルコキシフェニルエテニル基等の置換基を有していてもよい。
- 15

上記アルキル基、シクロアルキル基、アルキロキシ基、アリール基、アリーロキシ基、アラルキル基、アラルキロキシ基については、前記と同様に定義される。

- 20 上記アルキルチオ基は、直鎖、分岐又は環状のいずれでもよく、その炭素数は通常 1 ～ 20 程度であり、具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、*i*-プロピルチオ基、ブチルチオ基、*i*-ブチルチオ基、*t*-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、イソアミルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基、ラウリルチオ基などが
- 25 挙げられ、ペンチルチオ基、イソアミルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基が好ましい。

上記アルキルシリル基は、直鎖、分岐又は環状のいずれでもよく、その炭素数

は通常 1 ～ 60 程度であり、具体的には、メチルシリル基、エチルシリル基、プロピルシリル基、*i*-プロピルシリル基、ブチルシリル基、*i*-ブチルシリル基、*t*-ブチルシリル基、ペンチルシリル基、イソアミルシリル基、ヘキシルシリル基、シクロヘキシルシリル基、ヘプチルシリル基、オクチルシリル基、2-エチルヘキシルシリル基、ノニルシリル基、デシルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルシリル基、ラウリルシリル基、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、*i*-プロピルジメチルシリル基、ブチルジメチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、イソアミルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、ヘプチルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシルジメチルシリル基、ノニルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルジメチルシリル基、ラウリルジメチルシリル基などが挙げられ、ペンチルシリル基、イソアミルシリル基、ヘキシルシリル基、オクチルシリル基、2-エチルヘキシルシリル基、デシルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、イソアミルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルジメチルシリル基が好ましい。

上記アルキルアミノ基は、直鎖、分岐又は環状のいずれでもよく、モノアルキルアミノ基でもジアルキルアミノ基でもよく、その炭素数は通常 1 ～ 40 程度であり、具体的には、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、*i*-プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、*i*-ブチルアミノ基、*t*-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、イソアミルアミノ基、ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7-ジメチルオクチルアミノ基、ラウリルアミノ基などが挙げられ、ペンチルアミノ基、イソアミルアミノ基、ヘキシルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7-ジメチルオクチルアミノ基が好ましい。

上記アリールシリル基は、炭素数は通常 6 ～ 60 程度であり、フェニルシリル

基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルシリル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルシリル基、1-ナフチルシリル基、2-ナフチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルシリル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルシリル基が好ましい。

- 5 上記アリアルアミノ基は、炭素数は通常6～60程度であり、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル)アミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル)アミノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル)アミノ基
10 が好ましい。

- 上記アリアルアルキルシリル基は、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、2-ナ
15 フチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルジメチルシリル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基が好ましい。

- 上記アリアルアルキルアミノ基としては、炭素数は通常7～60程度であり、
20 具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル)アミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル)アミノ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、2-ナフチル-
25 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル)アミノ基が好ましい。

上記アリアルアルケニル基としては、炭素数は通常8～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル

— $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル— $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、1-ナフチル— $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、2-ナフチル— $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル— $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル— $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基が好ましい。

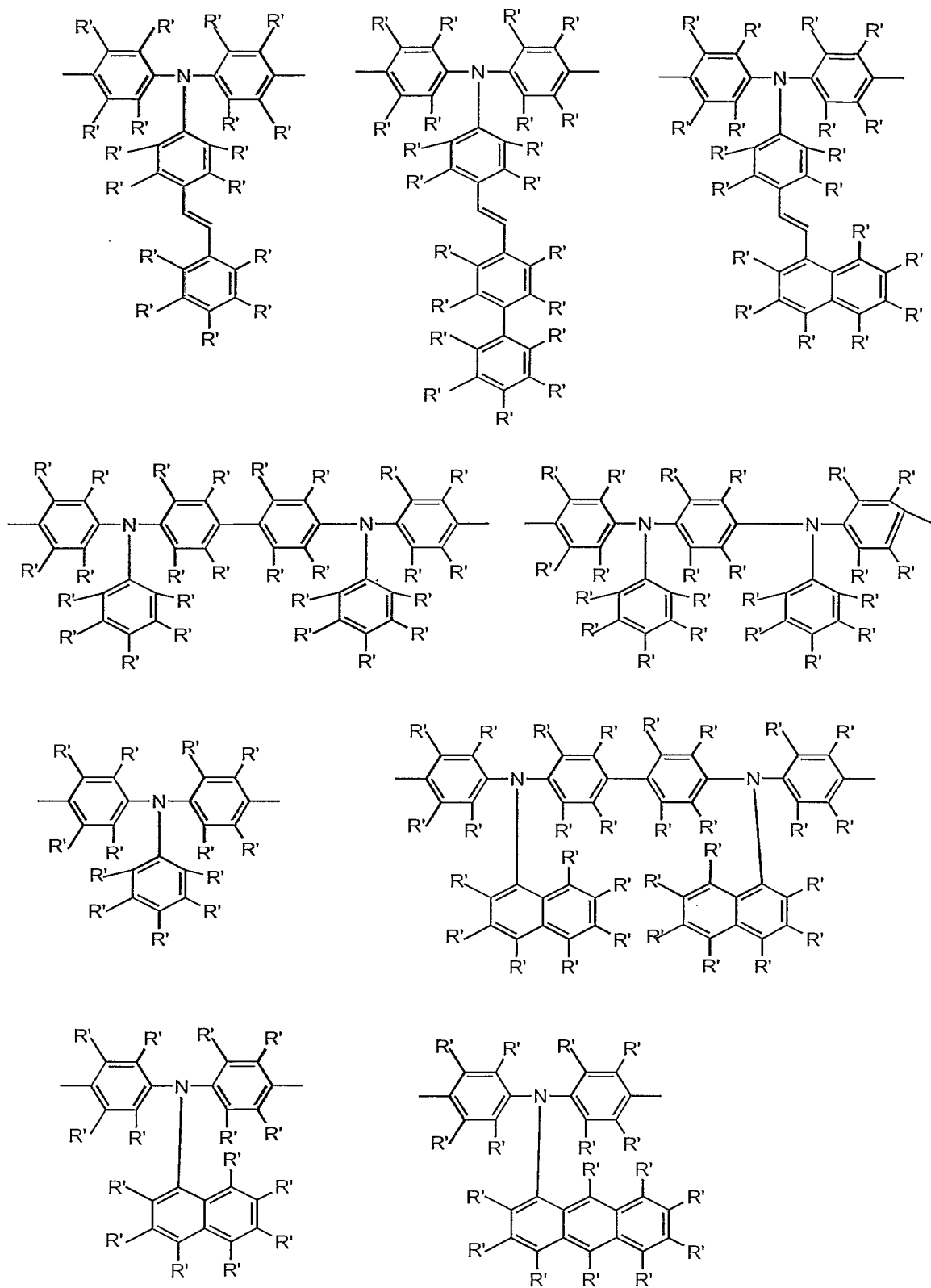
上記アリールアルキニル基は、炭素数は通常8～60程度であり、具体的には、フェニル— $C_1 \sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル— $C_1 \sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル— $C_1 \sim C_{12}$ アルキニル基、1-ナフチル— $C_1 \sim C_{12}$ アルキニル基、2-ナフチル— $C_1 \sim C_{12}$ アルキニル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル— $C_1 \sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル— $C_1 \sim C_{12}$ アルキニル基が好ましい。

上記アルキルフェニルエテニル基は、炭素数は通常9～60程度であり、アルキル基の炭素数が1～12であるものが好ましい。

上記アルコキシフェニルエテニル基は、炭素数は通常9～60程度であり、アルコキシ基の炭素数が1～12であるものが好ましい。

上記式(3)で示される繰り返し単位の好ましい具体例としては、下図のものが挙げられる。

10



上図中のR'としてはそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルキロキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基などが挙げられる。

一般式(2)及び一般式(3)で示される繰り返し単位を主鎖に含む共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィにより測定した数平均分子量は、ポリ

- 5 スチレンを標準試料として、通常 $10^3 \sim 10^8$ 程度であり、好ましくは、 $10^3 \sim 10^7$ であり、より好ましくは、 $2 \times 10^3 \sim 10^6$ である。

また、上記共重合体は、ランダム、ブロック又はグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。蛍光の量子収率の高い高分子化合物を得る観点から、完全なランダム共重合体よりも、ブロック性を帯びたランダム共重合体や

10 ブロック又はグラフト共重合体が好ましい。主鎖に枝分かれがあり、末端部が3つ以上ある場合やデンドリマーも含まれる。

- 本発明に用いる一般式(2)及び一般式(3)で示される繰り返し単位を主鎖に含む共重合体において、式(2)で示される繰り返し単位及び式(3)で示される繰り返し単位はそれぞれ1種類でも2種類以上であってもよい。
- 15

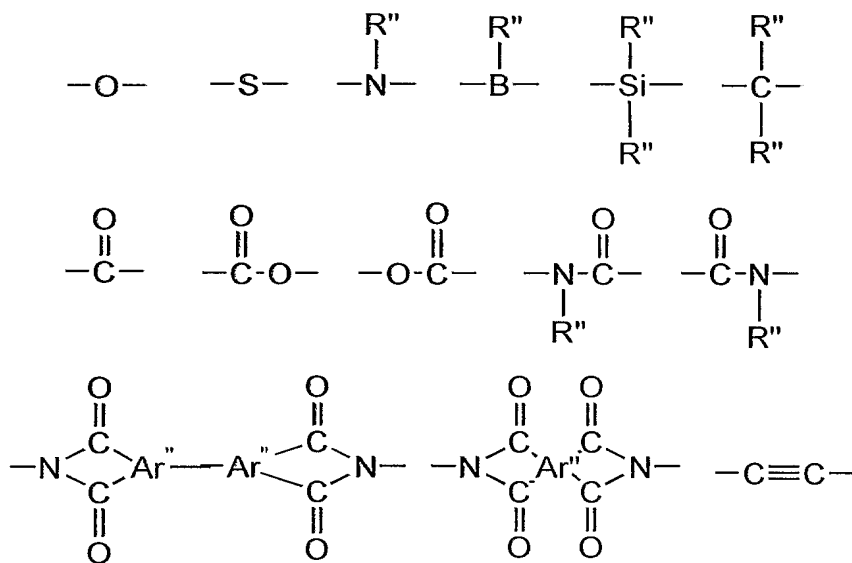
また、上記共重合体は、式(2)で示される繰り返し単位が、式(2)及び式(3)で示される繰り返し単位の合計に対して10～90モル%であることが好ましく、40～90モル%がより好ましく、50～90モル%が更に好ましく、60～80モル%がより好ましく、70～80モル%が最も好ましい。

- 20 なお、上記共重合体は、蛍光特性や電荷輸送特性を損なわない範囲で、式(2)又は式(3)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでいてもよい。

- 上記共重合体において、式(2)及び式(3)で示される繰り返し単位の合計が該共重合体が有する全繰り返し単位の50モル%以上であることが好ましく、60モル%以上がより好ましく、70モル%以上が更に好ましく、80モル%が
- 25 なお好ましく、90モル%以上が特に好ましく、実質的に100モル%であることが、最も好ましい。

また、上記共重合体において、式(2)又は式(3)で示される繰り返し単位や他の繰り返し単位が、非共役の単位で連結されていてもよいし、繰り返し単位

にそれらの非共役部分が含まれていてもよい。結合構造としては、以下に示すもの、以下に示すものとビニレン基を組み合わせたもの、及び以下に示すもののうち2つ以上を組み合わせたものなどが例示される。ここで、 R'' は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～60のアリール基及び炭素数4～60の複素環基からなる群から選ばれる基であり、 Ar'' は炭素数6～60個の炭化水素基を示す。



式(2)又は式(3)以外の繰り返し単位としては、蛍光特性や電荷輸送特性を損なわないものであれば特に限定されないが、具体的にはフルオレン、アリーレン、アリーレンビニレン、スチルベン、スチルベンビニレンなどが例示される。

上記共重合体に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン、メシチレン、1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン、テトラリン、*n*-ブチルベンゼン等の芳香族化合物系溶媒などが例示される。上記共重合体は、その構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に0.1重量%以上溶解させることができ、一般式(1)で示される共重合体と比較して、トルエンなど非塩素系溶媒に対して溶解性に優れている。

また、本発明で用いる共重合体をEL素子の発光材料として使用する場合、薄

膜からの発光を利用するので、本発明の共重合体は、固体状態で蛍光を有するものが好適に用いられる。

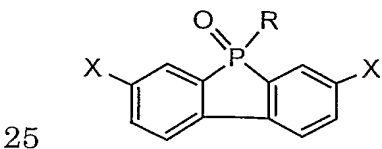
本発明で用いる共重合体をEL素子の発光材料として用いる場合、その純度が発光特性に影響を与えるため、重合前のモノマーを蒸留、昇華精製、再結晶等の方法で精製した後に重合に使用することが好ましく、また合成後、再沈精製、クロマトグラフィーによる分別等の純化处理をすることが好ましい。

本発明で用いる共重合体の合成法としては、例えば該当するモノマーからSuzukiカップリング反応により重合する方法、Grignard反応により重合する方法、Ni(0)触媒により重合する方法、FeCl₃等の酸化剤により重合する方法、電気化学的に酸化重合する方法、又は適当な脱離基を有する中間体高分子の分解による方法などが例示される。これらのうち、Suzukiカップリング反応により重合する方法、Grignard反応により重合する方法、Ni(0)触媒により重合する方法が、反応制御の容易さの観点から好ましく、Suzukiカップリング反応により重合する方法及びNi(0)触媒により重合する方法がより好ましい。

Suzukiカップリング反応は、例えば、ケミカル レビュー (Chem. Rev.), 第95巻, 2457頁 (1995年) に記載されている。Ni(0)触媒により重合する方法、例えば、プログレッシブ ポリマー サイエンス (Prog. Polym. Sci.), 第17巻, 1153-1205頁, 1992年に記載されている。

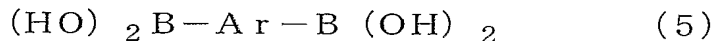
Suzukiカップリング反応について具体的に説明する。

例えば、一般式(1)の共重合体の場合、
一般式(4)



(式中のRは前記と同様に定義される；また、Xはハロゲン原子を示す) で表さ

れる2, 7-ジハロー-9-オキソ-9-ホスファフルオレンに、一般式(5)



5 (式中のA_rは前記と同様に定義される)

で表されるアリーレンビスボロン酸を反応させて重縮合を行うことにより製造することができる。

一般式(4)において、Xはハロゲン原子であり、具体的には、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示される。一般式(4)においてRは既に述べた上記一

10 一般式(1)におけるRと同様に定義される。

また一般式(5)においてA_rは上記一般式(1)におけるA_rと同様に定義される。

好ましく用いられるアリーレンビスボロン酸の具体例としては、1, 2-フェニレンビスボロン酸、1, 3-フェニレンビスボロン酸、1, 4-フェニレンビスボロン酸、2-メチル-1, 4-フェニレンビスボロン酸、2, 5-ジメチル-1, 4-フェニレンビスボロン酸、2, 3-ジメチル-1, 4-フェニレンビスボロン酸、1, 4-ジメチル-2, 3-フェニレンビスボロン酸、2, 3, 5, 6-テトラメチル-1, 4-フェニレンビスボロン酸、2, 5-ジメトキシ-1, 4-フェニレンビスボロン酸、2, 5-ジヘキシロキシ-1, 4-フェニレンビスボロン酸、2, 5-ビス(1-メチルヘプチロキシ)-1, 4-フェニレンビスボロン酸等が例示される。

アリーレンビスボロン酸は、前記一般式(4)の化合物1当量あたり0.5~2当量、好ましくは0.7~1.2当量の割合で用いられる。

上記重縮合反応は、パラジウム触媒の存在下で好ましい速度で進行する。パラジウム触媒としては、公知の種々のものを用いることができるが、好適なものは

25 いわゆる低原子価の錯体であり、3級ホスフィンや3級ホスファイトを配位子とする2価の錯体が特に好ましい。また、反応系中で容易に低原子価に変換される適当な前駆体を用いることも好ましい態様である。

更に、反応系中で、3級ホスフィンや3級ホスファイトを配位子として含まな

い錯体と 3 級ホスフィンやホスファイトを混合し、反応系中で 3 級ホスフィン又はホスファイトを配位子とする低原子価錯体を形成させる方法も好ましい態様である。これらのいずれかの態様の方法で得られる、有利な性能を発揮する配位子として、種々の 3 級ホスフィンや 3 級ホスファイトが挙げられる。

- 5 上記重縮合反応に、好適に用いることができる配位子を例示すると、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィン、フェニルジメチルホスフィン、1, 4-ビス (ジフェニルホスフィノ) ブタン、1, 3-ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン、1, 1'-ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン、トリメチルホスファイト、トリフェニルホスファイトなどが挙げられる。これらは組み合わせて、又は、組み合わせることなく用いられる。3 級ホスフィンや 3 級ホスファイトを配位子として含まない錯体としては、ビス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム、酢酸パラジウム、ジクロロ (ビスベンゾニトリル) パラジウム、ジクロロ (1, 5-シクロオクタジエン) パラジウム (I I)、パラジウム (I I) ビスヘキサフルオロペンタンジオキナート、パラジウム (I I) シスペンタンジオナート、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、
- 10 好適に用いられるホスフィン又はホスファイト錯体としては、ジメチル (トリフェニルホスフィン) パラジウム、ジメチルビス (ジフェニルメチルホスフィン) パラジウム、ジメチルビス (ジメチルフェニルホスフィン) パラジウム、ジメチルビス (トリエチルホスフィン) パラジウム、(エチレン) ビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム、
- 20 ビス (トリシクロヘキシルホスフィン) パラジウム、ジクロロビス (トリフェニルホスフィン) パラジウムなどが挙げられる。

パラジウム錯体は、前記一般式 (4) の化合物 1 当量あたり 0.00001 ~ 20 当量、好ましくは 0.0001 ~ 2 当量の割合で用いられる。

- 25 前記のパラジウム錯体によるカップリング反応では、塩基を用いることにより好ましい速度が達成される。塩基としては種々の無機又は有機塩基を用いることができ、その具体例としては、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、酸化リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化バリウム、

リン酸三リチウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、フッ化セシウム、炭酸セシウム、酸化アルミニウム、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン、ジイソプロピルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N-メチルピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-
5 ル-N-メチルピペリジン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、N-メチルモルホリン、ナトリウムエトキシド、カリウム *tert*-ブトキシドなどが例示される。塩基は、前記一般式 (4) の化合物 1 当量に対して通常 1 ~ 100 当量、好ましくは 2 ~ 20 当量の割合で用いられる。

上記重縮合反応は、種々の温度で実施できるが、通常 -70 ~ 180℃、特に
10 0 ~ 150℃で実施することが好ましい。

上記重縮合反応においては、溶媒を用いることが好ましい。その具体例としては、N, N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、トルエン、ベンゼン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、水などが例示される。重縮合の進行にとって、用いる溶媒の量に制限はないが、前記一般式 (4) の化合物 1
15 mmol に対して通常は 0.1 ~ 100 mL、好ましくは 1 ~ 20 mL である。

生成物の単離及び精製は再沈澱等によって容易に行うことができる。

次に、山本重合法にて重合を行う方法について説明する。山本重合法においては、通常ゼロ価ニッケル錯体を用い、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒、又は、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒中でハロゲ
20 ン化合物を反応させる。ゼロ価ニッケル錯体としては、ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0)、(エチレン) ビス (トリフェニルホスフィン) ニッケル (0)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) ニッケルなどが例示され、ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) が好ましい。

山本重合法においては、中性配位子を添加することが、収率向上、高分子量化
25 の観点から好ましい。

ここに、中性配位子とは、アニオンやカチオンを有していない配位子であり、2, 2'-ビピリジル、1, 10-フェナントロリン、メチレンビスオキサゾリン、N, N'-テトラメチルエチレンジアミン等の含窒素配位子；トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェノキシホ

スフィン等の第三ホスフィン配位子などが例示され、汎用性、安価の点で含窒素配位子が好ましく、2, 2'-ビピリジルが高反応性、高収率の点で特に好ましい。

また、中性配位子を使用する場合には、その使用量は、反応収率とコストの点からゼロ価のニッケル錯体1モルに対して、0.5～10モル程度が好ましく、0.8～1.5モルがより好ましく、0.9～1.1モルが更に好ましい。

特に、重合体の高分子量化の点から、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)を含む系に中性配位子として2, 2'-ビピリジルを加えた系が好ましい。

10 ゼロ価のニッケル錯体の使用量は、重合反応を阻害しない程度ならば、特に限定されないが、使用量が過少だと分子量が低い傾向にあり、使用量が過大であると後処理が繁雑になる傾向がある。そのため、モノマー1モルに対して、0.1～10モルが好ましく、1～5モルがより好ましく、2～3.5モルが更に好ましい。

15 本発明に用いる一般式(1)の共重合体及び一般式(2)及び一般式(3)で示される繰り返し単位を主鎖に含む共重合体の末端基は、重合活性基がそのまま残っていると、素子にしたときの発光特性や寿命が低下する可能性があるので、安定な基で保護されていてもよい。末端基は、主鎖の共役構造と連続した共役結合を有していることが好ましく、例えば、炭素-炭素結合を介してアリール基又は複素環基と結合している構造が例示される。具体的には、特開平9-45478号公報の化10に記載の置換基等が例示される。

次に本発明の高分子組成物について説明する。

本発明で用いる高分子組成物は、固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ である高分子化合物と、前記本発明の共重合体を含む。

25 該高分子化合物は、溶媒への溶解性、蛍光強度、寿命や輝度などの素子にした時の特性などを向上させるものであれば特に限定されず、具体的には、特開2001-247861号、特開2001-507511号、特開2001-504533号、特開2001-278958号、特開2001-261796号、特

開 2 0 0 1 - 2 2 6 4 6 9 号、特許第 3 1 6 1 0 5 8 などに記載の高分子化合物が挙げられるがこれらには限定されない。高分子化合物のより具体的な種類としてはポリフルオレン系化合物、ポリフルオレン系共重合体、ポリアリーレン系化合物、ポリアリーレン系共重合体、ポリアリーレンビニレン系化合物、ポリアリーレンビニレン系共重合体、ポリスチルベン系化合物、ポリスチルベン系共重合体、ポリスチルベンビニレン系化合物、ポリスチルベンビニレン系共重合体、ポリピリジンジイル系化合物、ポリピリジンジイル系共重合体、アルコキシポリチオフェン系化合物、アルコキシポリチオフェン系共重合体などが挙げられるがこれらには限定されない。これらの中で、ポリフルオレン系共重合体、ポリアリーレン系共重合体、ポリアリーレンビニレン系共重合体、ポリスチルベン系共重合体、ポリスチルベンビニレン系共重合体が好ましい。

混合の割合は、溶媒への溶解性、蛍光強度、寿命や輝度などの素子にした時の特性などを向上させるような割合ならば何でもよいが、本発明で用いる共重合体の割合が高分子組成物全体に対して、40～95重量%の範囲が好ましく、50～80重量%の範囲がより好ましく、65～75重量%の範囲が更に好ましい。

次に、本発明のEL素子について説明する。本発明のEL素子は、陽極及び陰極からなる電極間に、有機層を有し、該有機層が本発明で用いる共重合体又は本発明で用いる高分子組成物を含むことを特徴とする。

本発明で用いる共重合体又は高分子組成物を含む有機層の膜厚は、1nm～100μmであり、好ましくは5nm～1μmであり、より好ましくは30nm～0.5μmである。膜厚が薄すぎるとピンホールを生じやすくなる傾向があり、厚すぎると素子の駆動電圧が高くなる傾向にある。

本発明の一つの態様は、本発明で用いる共重合体又は高分子組成物を含む有機層が発光層であるものである。

本発明の他の態様は、本発明で用いる共重合体又は高分子組成物を含む有機層が電子輸送層又は正孔輸送層であるものである。

ここに、発光層とは、発光する機能を有する層をいい、正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する層をいい、電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する層をいう。なお、電子輸送層と正孔輸送層を総称して電荷輸送層と呼ぶ。発光

層、正孔輸送層及び電子輸送層は、それぞれ独立に2層以上用いてもよい。

本発明で用いる共重合体又は高分子組成物を含む有機層が発光層であるEL素子としては、陽極及び陰極からなる電極間に該発光層を有する素子（例えば、下記a））のほかに、例えば、陽極と発光層との間に該発光層に隣接して正孔輸送層を設けたEL素子（例えば、下記b））；陰極と発光層との間に該発光層に隣接して電子輸送層を設けたEL素子（例えば、下記c））；陰極と発光層との間に該発光層に隣接して電子輸送層を設け、陽極と発光層との間に該発光層に隣接して正孔輸送層を設けたEL素子（例えば、下記d））；等が挙げられる。ここに正孔輸送層及び／又は電子輸送層は、2層以上であってもよく、本発明で用いる共重合体又は高分子組成物を含んでいてもよい。また、本発明で用いる共重合体又は高分子組成物を含む発光層は2層以上であってもよい。また、本発明で用いる共重合体又は高分子組成物を含む発光層以外に、本発明で用いる共重合体又は高分子組成物を含有しない発光層を有していてもよい。

具体的には、以下のa）～d）の構造を有し、発光層が、本発明で用いる共重合体又は高分子組成物を含む層であるものが例示される。

- a）陽極／発光層／陰極
- b）陽極／正孔輸送層／発光層／陰極
- c）陽極／発光層／電子輸送層／陰極
- d）陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

（ここで、／は各層が隣接して積層されていることを示す。以下同じ。）

本発明で用いる共重合体又は高分子組成物を含む有機層が電子輸送層又は正孔輸送層であるEL素子は、陽極と陰極との間に本発明で用いる共重合体又は高分子組成物を含まない発光層を有する。

具体的には、上記のb）～d）の構造を有し、発光層が、本発明で用いる共重合体又は高分子組成物を含まない発光層であり、正孔輸送層及び／又は電子輸送層が本発明で用いる共重合体又は高分子組成物を含む層であるものが挙げられる。

電子輸送層は、陰極と発光層との間に設けられ、正孔輸送層は、陽極と発光層との間に設けられる。これらを一方又は両者とも有するEL素子も本発明に含まれる。これらの中で、電子輸送層又は正孔輸送層に接して発光層を有するものが

好ましい。

本発明で用いる共重合体又は高分子組成物を含む有機層は、前記本発明で用いる共重合体又は高分子組成物の他に、正孔輸送性材料、電子輸送性材料及び発光材料からなる1種以上を含んでいてもよい。

- 5 中でも、本発明で用いる共重合体又は高分子組成物を含む有機層が 本発明で用いる共重合体又は高分子組成物と正孔輸送性材料とを含むE L素子は、高効率化や低電圧化の観点から、本発明で用いる共重合体又は高分子組成物を含む有機層が本発明で用いる共重合体又は高分子組成物と電子輸送性材料とを含むE L素子は、高効率化や低電圧化の観点から、本発明で用いる共重合体又は高分子組成物を含む有機層が本発明で用いる共重合体又は高分子組成物と発光材料とを含むE L素子は発光色の制御の観点から、本発明で用いる共重合体又は高分子組成物を含む有機層が本発明で用いる共重合体又は高分子組成物発光材料並びに正孔輸送性材料及び／又は電子輸送性材料を含むE L素子は、発光色の制御、高効率化、低電圧化の観点から、それぞれ好ましい。
- 10 本発明で用いる共重合体又は高分子組成物と正孔輸送性材料とを混合する場合には、全有機材料に対して、正孔輸送性材料の混合割合は1 w t %～8 0 w t %であり、好ましくは5 w t %～6 0 w t %である。本発明で用いる共重合体又は高分子組成物と電子輸送性材料とを混合する場合には、全有機材料に対して電子輸送性材料の混合割合は1 w t %～8 0 w t %であり、好ましくは5 w t %～6 0 w t %である。更に、本発明で用いる共重合体又は高分子組成物と発光材料とを混合する場合には、全有機材料に対して発光材料の混合割合は0. 1 w t %～8 0 w t %であり、好ましくは1 w t %～6 0 w t %である。本発明で用いる共重合体又は高分子組成物と発光材料、正孔輸送性材料及び／又は電子輸送性材料とを混合する場合には、全有機材料に対して発光材料の混合割合は0. 1 w t %～5 0 w t %であり、好ましくは1 w t %～4 0 w t %であり、正孔輸送性材料及び／又は電子輸送性材料は合計で1 w t %～5 0 w t %であり、好ましくは5 w t %～4 0 w t %である。

混合する正孔輸送性材料、電子輸送性材料、及び発光材料は公知の低分子化合物や高分子化合物が使用できるが、高分子化合物を用いることが好ましい。具体

的な正孔輸送性材料、電子輸送性材料及び発光材料としては、以下のものが挙げられる。

- 高分子化合物の正孔輸送性材料、電子輸送性材料及び発光材料としては、WO 99/13692号公開明細書、WO 99/48160号公開明細書、GB 234 5 0304A、WO 00/53656号公開明細書、WO 01/19834号公開明細書、WO 00/55927号公開明細書、GB 2348316、WO 00/463 21号公開明細書、WO 00/06665号公開明細書、WO 99/54943号公開明細書、WO 99/54385号公開明細書、US 5777070、WO 98/0 6773号公開明細書、WO 97/05184号公開明細書、WO 00/35987 10 号公開明細書、WO 00/53655号公開明細書、WO 01/34722号公開明細書、WO 99/24526号公開明細書、WO 00/22027号公開明細書、WO 00/22026号公開明細書、WO 98/27136号公開明細書、US 5736 36、WO 98/21262号公開明細書、US 5741921、WO 97/09 394号公開明細書、WO 96/29356号公開明細書、WO 96/10617公 15 開明細書、EP 0707020、WO 95/07955号公開明細書、特開200 1-181618号公報、特開2001-123156号公報、特開2001- 3045号公報、特開2000-351967号公報、特開2000-3030 66号公報、特開2000-299189号公報、特開2000-252065 号公報、特開2000-136379号公報、特開2000-104057号公 20 報、特開2000-80167号公報、特開平10-324870号公報、特開 平10-114891号公報、特開平9-111233号公報、特開平9-45 478号公報等に記載されているポリフルオレン、その誘導体及び共重合体、ポリアリーレン、その誘導体及び共重合体、ポリアリーレンビニレン、その誘導体 及び共重合体、芳香族アミン及びその誘導体の（共）共重合体が例示される。
- 25 高分子化合物の正孔輸送性材料としては、上記に例示した文献に記載のものが より好適に用いられるが、それ以外の高分子化合物、例えば、ポリビニルカルバ ゴール若しくはその誘導体、ポリシラン若しくはその誘導体、側鎖若しくは主鎖 に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリン若しくはその誘導 体、ポリチオフェン若しくはその誘導体、ポリピロール若しくはその誘導体、又

はポリ（２，５－チエニレンビニレン）若しくはその誘導体なども利用可能である。

また、低分子化合物の正孔輸送性材料としてはピラゾリン誘導体、アリアルアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体が例示される。

- 5 高分子化合物の電子輸送性材料としては、上記に例示した文献に記載のもの以外に、ポリキノリン若しくはその誘導体、ポリキノキサリン若しくはその誘導体を使用してもよい。

- また、低分子化合物の電子輸送性材料としては、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン若しくはその誘導体、ベンゾキノン若しくはその誘導体、ナフトキノン若しくはその誘導体、アントラキノン若しくはその誘導体、テトラシアノアントラキノジメタン若しくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレン若しくはその誘導体、ジフェノキノン誘導体、又は８－ヒドロキシキノリン若しくはその誘導体の金属錯体等が例示される。
- 10

- 正孔輸送性材料や電子輸送性材料として、具体的には、特開昭６３－７０２５
15 ７号公報、同６３－１７５８６０号公報、特開平２－１３５３５９号公報、同２－１３５３６１号公報、同２－２０９９８８号公報、同３－３７９９２号公報、同３－１５２１８４号公報に記載されているもの等が好適に利用できる。

- なお、これらの正孔輸送性材料や電子輸送性材料は、本発明の共重合体又は高分子組成物を含む有機層に混合する場合のほかに、該材料からなる層を本発明の
20 共重合体又は高分子組成物を含む有機層と積層して用いることができ、特に制限はないが、該共重合体と同一の溶媒に溶解する材料は混合して用い、溶解しない材料は積層して用いることが一般的である。

- 低分子化合物の発光材料としては、例えば、ナフタレン若しくはその誘導体、アントラセン若しくはその誘導体、ペリレン若しくはその誘導体、ポリメチン系、
25 キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、８－ヒドロキシキノリン若しくはその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエン若しくはその誘導体、又はテトラフェニルブタジエン若しくはその誘導体などを用いることができる。具体的には、例えば特開昭５７－５１７８１号、同５
９－１９４３９３号公報に記載されている。

本発明で用いる共重合体又は高分子組成物を含む有機層の成膜の方法に制限はないが、溶液からの成膜による方法が例示される。また、発光材料、正孔輸送性材料又は電子輸送性材料の一つ以上と本発明の共重合体又は高分子組成物とを混合する場合には、共通の溶媒に溶解させ、混合溶液から成膜する方法が例示される。

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、本発明で示される共重合体と混合する材料とを溶解させるものであれば特に制限はない。具体的には、前述の本発明の共重合体に対する良溶媒が例示される。クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒や、トルエン、キシレン、メシチレン、1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン、*n*-ブチルベンゼン等の芳香族化合物系溶媒などがより好適に使用される。これらの溶媒の中で、特にトルエン、キシレン、クロロホルムが広く用いられている。成膜に用いる溶媒と素子の特性との相関は明らかではないが、共重合体が多種の溶媒に溶解することが望まれる。

本発明のEL素子が正孔輸送層を有する場合、該正孔輸送層の材料として、本発明で用いる共重合体又は高分子組成物以外に、前述の正孔輸送性材料が使用できる。

正孔輸送層の成膜の方法に制限はないが、低分子正孔輸送性材料では、高分子バインダーとの混合溶液からの成膜による方法が例示される。また、高分子正孔輸送性材料では、溶液からの成膜による方法が例示される。

正孔輸送層の膜厚は、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよい。少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該正孔輸送層の膜厚としては、例えば1 nm～1 μmであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、更に好ましくは5 nm～200 nmである。

本発明のEL素子が電子輸送層を有する場合、該電子輸送層の材料として、本発明で用いる共重合体又は高分子組成物以外に、前述の電子輸送性材料が使用できる。

電子輸送層の成膜法としては特に制限はないが、低分子電子輸送性材料では、粉末からの真空蒸着法又は溶液若しくは熔融状態からの成膜が、高分子電子輸送

性材料では溶液又は熔融状態からの成膜がそれぞれ例示される。溶液又は熔融状態からの成膜時には、高分子バインダーを併用してもよい。

- 電子輸送層の膜厚は、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率
率が適度な値となるように選択すればよい。少なくともピンホールが発生しない
5 ような厚さが必要であり、あまり厚いと素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。
従って、該電子輸送層の膜厚としては、例えば1 nm～1 μmであり、好ましく
は2 nm～500 nmであり、更に好ましくは5 nm～200 nmである。

- 正孔輸送層や電子輸送性層を溶液から成膜する場合に用いる溶媒としては、正
孔輸送性材料や電子輸送性材料、また、必要により使用される高分子バインダー
10 を溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化
メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系
溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチル
ケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテ
ー等のエステル系溶媒が例示される。

- 15 正孔輸送性材料や電子輸送性材料に必要な応じ混合する高分子バインダーとし
ては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また、可視光に対する吸収
が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリ（Nービ
ニルカルバゾール）、ポリアニリン若しくはその誘導体、ポリチオフェン若しく
はその誘導体、ポリ（pーフェニレンビニレン）若しくはその誘導体、ポリ（2,
20 5ーチエニレンビニレン）若しくはその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリ
レート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、
ポリ塩化ビニル、又はポリシロキサンなどが例示される。

本発明のEL素子は、陽極、陰極、発光層、正孔輸送層及び電子輸送層以外の
層を有していてもよい。

- 25 このような層としては、例えば、電極との密着性向上や電極からの電荷注入の
改善のために、電極に隣接して設ける電荷注入層又は膜厚10 nm以下の絶縁層、
界面の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層や発光層の界面に設ける薄
いバッファ層が挙げられる。

ここに、電極に隣接して設けた層であって、電極からの電荷注入効率を改善す

る機能を有し、素子の駆動電圧を下げる効果を有するものを電荷注入層（正孔注入層、電子注入層）という。積層する層の順番や数、及び各層の厚さについては、発光効率や素子寿命を勘案して適宜用いることができる。

本発明において、電荷注入層（電子注入層、正孔注入層）を設けたEL素子として、陰極に隣接して電荷注入層を設けたEL素子、陽極に隣接して電荷注入層を設けたEL素子が挙げられる。具体的には、以下のe)～p)の構造が例示される。

- e) 陽極／電荷注入層／発光層／陰極
- f) 陽極／発光層／電荷注入層／陰極
- 10 g) 陽極／電荷注入層／発光層／電荷注入層／陰極
- h) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／陰極
- i) 陽極／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極
- j) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極
- k) 陽極／電荷注入層／発光層／電子輸送層／陰極
- 15 l) 陽極／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- m) 陽極／電荷注入層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- n) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- o) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- p) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- 20 電荷注入層の具体的な例としては、導電性高分子を含む層、陽極と正孔輸送層との間に設けられ、陽極材料と正孔輸送層に含まれる正孔輸送性材料との中間の値のイオン化ポテンシャルを有する材料を含む層、陰極と電子輸送層との間に設けられ、陰極材料と電子輸送層に含まれる電子輸送性材料との中間の値の電子親和力を有する材料を含む層などが例示される。
- 25 上記電荷注入層が導電性高分子を含む層の場合、該層は少なくとも一方の電極と発光層との間に該電極に隣接して設けられる。

該導電性高分子の電気伝導度は、 10^{-7} S/cm 以上 10^3 S/cm 以下であることが好ましく、発光画素間のリーク電流を小さくするためには、 10^{-5} S/cm 以上 10^2 S/cm 以下がより好ましく、 10^{-5} S/cm 以上 10^1

S/cm以下が更に好ましい。通常は該導電性高分子の電気伝導度を 10^{-5} S/cm以上 10^3 S/cm以下とするために、該導電性高分子に適量のイオンをドーピングする。

ドーピングするイオンの種類は、正孔注入層であればアニオン、電子注入層であればカチオンである。アニオンの例としては、ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、樟脳スルホン酸イオンなどが例示され、カチオンの例としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンなどが例示される。

電荷注入層の膜厚としては、例えば1 nm～150 nmであり、2 nm～100 nmが好ましい。

電荷注入層に用いる材料は、電極や隣接する層の材料との関係で適宜選択すればよく、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、ポリフェニレンビニレン及びその誘導体、ポリチエニレンビニレン及びその誘導体、ポリキノリン及びその誘導体、ポリキノキサリン及びその誘導体、芳香族アミン構造を主鎖又は側鎖に含む共重合体などの導電性高分子、金属フタロシアニン（銅フタロシアニンなど）、カーボンなどが例示される。

電荷注入を容易にする目的で、陰極及び／又は陽極に接して設ける10 nm以下の絶縁層の材料としては、金属フッ化物や金属酸化物、又は有機絶縁材料等が挙げられ、アルカリ金属又はアルカリ土類金属等の金属フッ化物や金属酸化物が好ましい。

これまで述べてきた本発明の共重合体又は高分子組成物を含む有機層（発光層や電荷輸送層）、該共重合体又は該高分子組成物を含まない発光層や電荷輸送層及び電荷注入層の成膜方法としては、溶液からの成膜が例示される。成膜は、溶液を塗布後、乾燥により溶媒を除去するだけで行うことができ、また電荷輸送材料や発光材料を混合した場合においても同様な手法を適用でき、製造上非常に有利である。溶液からの成膜方法としては、スピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷

法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。また電荷注入材料は、エマルジョン状で水やアルコールに分散させたものも溶液と同様な方法で、成膜することができる。また、絶縁層に用いる無機化合物の成膜方法には真空蒸着法が例示される。

- 5 本発明のE L素子を形成する基板は、電極や該素子の各層を形成する際に変化しないものであればよく、例えばガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン基板などが例示される。不透明な基板の場合には、反対の電極が透明又は半透明であることが好ましい。

- 通常、本発明のE L素子が有する陽極及び陰極からなる電極のうち、少なくとも一方が透明又は半透明であり、陽極側が透明又は半透明であることが好ましい。

- 該陽極の材料としては、導電性の金属酸化物、半透明の金属等が用いられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、及びそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキサイド（ITO）、インジウム・亜鉛・オキサイド等からなる導電性ガラス（NE SAなど）や、金、白金、銀、銅等が用いられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキサイド、酸化スズが好ましい。また、該陽極として、ポリアニリン若しくはその誘導体、ポリチオフェン若しくはその誘導体などの有機の透明導電膜を用いてもよい。

- 陽極の膜厚は、光の透過性と電気伝導度とを考慮して、適宜選択することができるが、例えば10 nm～10 μmであり、好ましくは20 nm～1 μmであり、更に好ましくは50 nm～500 nmである。

陽極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。

- 本発明のE L素子で用いる陰極の材料としては、仕事関数の小さい材料が好ましい。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウムなどの金属、及びそれらのうち2つ以上の合金、あるいはそれらのうち1つ以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫のうち1つ以上との合

金、グラファイト又はグラファイト層間化合物等が用いられる。合金の例としては、マグネシウム－銀合金、マグネシウム－インジウム合金、マグネシウム－アルミニウム合金、インジウム－銀合金、リチウム－アルミニウム合金、リチウム－マグネシウム合金、リチウム－インジウム合金、カルシウム－アルミニウム合金などが挙げられる。陰極を2層以上の積層構造としてもよい。

陰極の膜厚は、電気伝導度や耐久性を考慮して、適宜選択することができるが、例えば10 nmから10 μ mであり、好ましくは20 nm～1 μ mであり、更に好ましくは50 nm～500 nmである。

陰極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、金属薄膜を熱圧着するラミネート法等が用いられる。

陰極作製後、該EL素子を保護する保護層を装着していてもよい。該EL素子を長期安定的に用いるためには、素子を外部から保護するために、保護層及び／又は保護カバーを装着することが好ましい。

該保護層としては、高分子化合物、金属酸化物、金属窒化物、金属窒酸化物、金属フッ化物、金属ホウ化物などを用いることができる。また、保護カバーとしては、ガラス板、表面に低透水率処理を施したプラスチック板などを用いることができ、該カバーを熱硬化樹脂や光硬化樹脂で素子基板と貼り合わせて密閉する方法が好適に用いられる。スペーサーを用いて空間を維持すれば、素子が破損するのを防ぐことが容易である。該空間に窒素やアルゴンのような不活性なガスを封入すれば、陰極の酸化を防止することができ、更に酸化バリウム、酸化カルシウム等の乾燥剤を該空間内に設置することにより製造工程で吸着した水分が素子の性能を低下させるのを制することが容易となる。これらのうち、いずれか1つ以上の方策をとることが好ましい。

本発明のEL素子は、面状光源、セグメント表示装置、ドットマトリックス表示装置、液晶表示装置のバックライトとして用いることができる。

本発明のEL素子を用いて面状の発光を得るためには、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すればよい。また、パターン状の発光を得るためには、前記面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非発光部の有機物層を極端に厚く形成し実質的に非発光とする方法、陽極又は陰極のい

- ずれか一方又は両方の電極をパターン状に形成する方法がある。これらのいずれかの方法でパターンを形成し、いくつかの電極を独立にON/OFFできるように配置することにより、数字や文字、簡単な記号などを表示できるセグメントタイプの表示素子が得られる。更に、ドットマトリックス素子とするためには、陽
- 5 極と陰極をともにストライプ状に形成して直交するように配置すればよい。複数の種類の発光色の異なる共重合体を塗り分ける方法や、カラーフィルター又は蛍光変換フィルターを用いる方法により、部分カラー表示、マルチカラー表示が可能となる。ドットマトリックス素子は、パッシブ駆動でも、アモルファスシリコンや低温ポリシリコンを用いた薄膜トランジスタなどと組み合わせたアクティブ
- 10 駆動でもよい。これらの表示素子は、コンピュータ、テレビ、携帯端末、携帯電話、カーナビゲーション、ビデオカメラのビューファインダーなどの表示装置として用いることができる。

- 更に、前記面状の発光素子は、自発光薄型であり、液晶表示装置のバックライト用の面状光源、又は面状の照明用光源として好適に用いることができる。また、
- 15 フレキシブルな基板を用いれば、曲面状の光源や表示装置としても使用できる。

以下、本発明を更に詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

- ここで、重量平均分子量、数平均分子量については、クロロホルムを溶媒として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によりポリスチレン換
- 20 算の平均分子量を求めた。

参考例 1

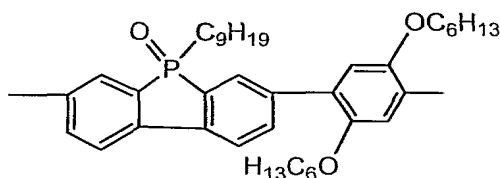
<共重合体 1 の合成>

- 窒素雰囲気下で、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）0.012 g と 2, 7-ジブロモ-9-オキソ-9-ノニル-9-ホスファフルオレン
- 25 0.484 g と 2, 5-ジヘキシルオキシフェニレンジボロン酸 0.367 g、リン酸カリウム 2.0 g、N, N-ジメチルホルムアミド 10 ml の混合物を 125℃で加熱し、この温度で 48 時間攪拌した。反応混合物を水 100 ml 中に注ぎ、得られた粉末を濾過した。この粉末を水 50 ml で洗浄した後に、クロロホルム 5 ml に溶解してメタノール 100 ml で再沈殿することにより、¹H-

NMRスペクトルや元素分析値から下記の構造を持つと考えられる共重合体1を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により求めた数平均分子量 1.01×10^4 、重量平均分子量 2.2×10^4 であった。

そのNMRスペクトルデータ及び元素分析の結果は以下の通りである。

- 5 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 0.86 (6H, brs), 1.31 (16H, brs), 1.64 (12H, brs), 1.77 (2H, brs), 4.02 (4H, brs), 7.10 (2H, m), 7.84–7.87 (2H, m), 7.83–7.93 (2H, m), 8.09 (2H, d, $J=9.3\text{ Hz}$)。
- $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) : δ 43.9。
- 10 元素分析 $n=13$ ($\text{C}_{526}\text{H}_{714}\text{O}_{40}\text{P}_{14}\text{Br}_2$) としての計算値 : C, 76.45 ; H, 8.68 ; Br, 1.93。実測値 : C, 76.61 ; H, 8.83 ; Br, 2.20

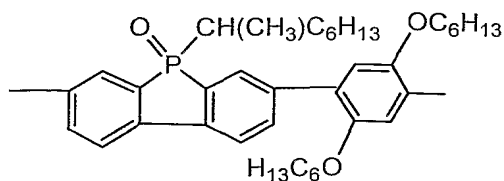


15

参考例 2

<共重合体2の合成>

- 2, 7-ジブロモ-9-オキソ-9-ノニル-9-ホスファフルオレンの代わりに2, 7-ジブロモ-9-オキソ-9-(1-メチルヘプチル)-9-ホスファフルオレンを用いた以外は上記共重合体1の合成と同様の方法で下記の共重合体2を合成した。
- 20



参考例 3

<高分子蛍光体 1 の合成>

- 1, 4-ジブロモ-2, 5-ジ(3, 7-ジメチルオクチルオキシ)ベンゼン
5 0.41 g (0.75 mmol) と 4, 4'-ジブロモ-2, 5-ジ(3, 7-ジメチルオクチルオキシ)スチルベン 0.488 g (0.75 mmol) と 2, 2'-ビピリジル 0.55 g とを反応容器に仕込んだ後、反応系内をアルゴンガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン(脱水溶媒) 40 ml を加えた。次に、この混合溶液に、ビス
10 (1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)を 0.96 g 加え、室温で 10 分間攪拌した後、60℃で 7 時間反応した。なお、反応は、アルゴンガス雰囲気中で行った。反応後、この溶液を冷却した後、25%アンモニア水 10 ml / メタノール 150 ml / イオン交換水 50 ml 混合溶液中に注ぎ込み、約 1 時間攪拌した。次に、この混合溶液を静置したところ、二層に分離した。上層を回収し、
15 この溶液をメタノール中に注ぎ込み、再沈して、生成した沈殿を回収した。この沈殿を乾燥した後、クロロホルムに溶解した。この溶液を濾過し、不溶物を除去した後、この溶液をメタノール中に注ぎ込み、再沈して、生成した沈殿を回収した。この沈殿を減圧乾燥して、共重合体 0.24 g を得た。該共重合体を高分子蛍光体 1 と呼ぶ。
- 20 高分子蛍光体 1 の数平均分子量は、 7.3×10^4 であり、重量平均分子量は 2.1×10^5 であった。

参考例 4

<正孔輸送性高分子 1 の合成>

- 1, 4-ジブロモ-2, 5-ジ(3, 7-ジメチルオクチルオキシ)ベンゼン
25 と N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチル-4-ブロムフェニル)ベンジジンの仕込み比を 1 : 1 にした以外は、高分子蛍光体 1 の合成と同様にして、共重合体を得た。該共重合体を正孔輸送性高分子 1 と呼ぶ。

正孔輸送性高分子 1 の数平均分子量は、 1.6×10^4 であり、重量平均分子量は 4.2×10^4 であった。

実施例 1

スパッタ法により 150 nm の厚みで ITO 膜を付けたガラス基板に、ポリ
(エチレンジオキシチオフェン) / ポリスチレンスルホン酸の溶液 (バイエル社、
Baytron P) を用いてスピコートにより 50 nm の厚みで成膜し、ホッ
5 トプレート上で 120℃ で 10 分間乾燥した。次に、上記で得た共重合体 1 を 1.
0 wt % となるように調製したクロロホルム溶液を用いてスピコートにより 1
500 rpm の回転速度で成膜した。更に、これを減圧下 80℃ で 1 時間乾燥し
た後、陰極バッファ層として、陰極として、カルシウムを約 20 nm、次いで
アルミニウムを約 50 nm 蒸着して、EL 素子を作製した。なお真空度が、1
10 $\times 10^{-4}$ Pa 以下に到達した後、金属の蒸着を開始した。得られた素子に電圧
を印加することにより、共重合体 1 からの 480 nm にピークを有する EL 発光
が得られた。EL 発光の強度は電流密度にほぼ比例していた。該素子は、約 12.
5 V で輝度が 1 cd/m² を越え、最高 0.18 cd/A の効率を示した。

実施例 2

15 実施例 1 の共重合体 1 の代わりに共重合体 1 と正孔輸送性高分子 1 を混合した
ものを用いた以外は実施例 1 と同様に、共重合体 1 と正孔輸送性高分子 1 を用い
た素子を得た。この時の正孔輸送性高分子 1 の混合量は 27 wt % であった。

この素子からは 472 nm にピークを有する EL 発光が得られた。EL 発光の
強度は電流密度にほぼ比例していた。該素子は、約 13.5 V で輝度が 1 cd/
20 m² を越え、最高 0.37 cd/A の効率を示した。

実施例 3

実施例 1 の共重合体 1 の代わりに共重合体 2 を用いた以外は実施例 1 と同様に、
共重合体 2 を用いた素子を得た。この素子からは 496 nm にピークを有する E
L 発光が得られた。EL 発光の強度は電流密度にほぼ比例していた。

25 該素子は、約 14.3 V で輝度が 1 cd/m² を越え、最高 0.017 cd/
A の効率を示した。

実施例 4

実施例 2 の共重合体 1 の代わりに共重合体 2 を用いた以外は、実施例 2 と同様
に素子を作成し、共重合体 2 と正孔輸送性高分子 1 の混合した膜を用いた EL 素

子を得た。この時の正孔輸送性高分子の混合割合は、約 18 重量%であった。

この素子からは 476 nm のピークを有する EL 発光が得られた。EL 発光の強度は電流密度にほぼ比例していた。該素子は、約 11.4 V で輝度が 1 cd/m^2 を超え、最高 0.16 cd/A の効率を示した。

5 実施例 5

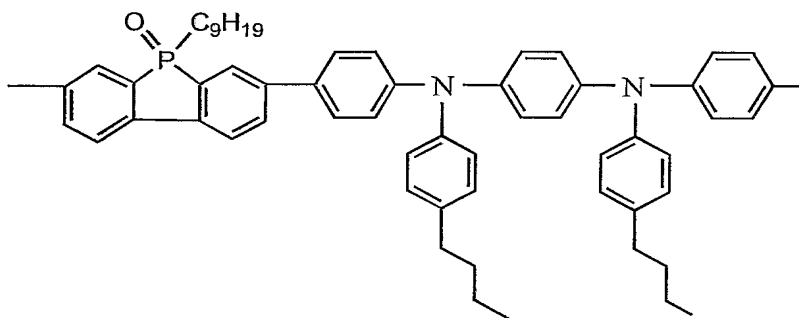
実施例 4 の共重合体 2 と正孔輸送性高分子 1 に加えて、高分子発光体 1 を混合した以外は実施例 4 と同様に EL 素子を作成した。この場合の、正孔輸送性高分子 1 と高分子発光体 1 の混合割合はそれぞれ、13 wt% と 19 wt% であった。

この素子からは 472 nm のピークを有する EL 発光が得られた。EL 発光の強度は電流密度にほぼ比例していた。該素子は、約 8.8 V で輝度が 1 cd/m^2 を超え、最高 0.72 cd/A の効率を示した。

実施例 6

<共重合体 6 の合成>

窒素雰囲気下で、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）0.004 g と 2、7-ジブロモ-9-オキソ-9-ノニル-9-ホスファフルオレン 0.556 g と N、N'-ビス（4-フェニルボロニックアシッドビスエチルグリコールサイクリックエステル）-N、N'-（ビス-4-n-ブチルフェニル）-1,4-フェニレンジアミン 0.840 g とトルエン 10 g の混合物を 105℃ で加熱し、この温度で 18 時間攪拌した。その後、ブロモベンゼン 0.28 g を加えて 105℃ で 2 時間攪拌し、2,5-ジヘキシルオキシフェニレンジボロン酸 0.22 g を加えて更に 105℃ で 2 時間攪拌した。その後、室温まで冷却し、反応混合物をメタノール 200 ml 中に注ぎ、得られた粉末を濾過し、50℃ で 2 時間真空乾燥した。この粉末をトルエン 50 ml に溶解し、アルミナ 15 mL を充填したカラムを通して精製し、溶液を 20 g 程度に濃縮した後、メタノール 200 mL 中に滴下した。得られた粉末をろ過して、50℃ で 2 時間真空乾燥した。得られた共重合体 6 の重量は 0.40 g であった。



共重合体 6 のポリスチレン換算の数平均分子量は 7.4×10^3 、重量平均分子量は 1.2×10^4 であった。共重合体 1、1 重量部と、クロロホルム約 99
5 重量部とを混合して、該混合物を室温（約 25℃）で、マグネチックスターラを用いて攪拌したところ、30 分以内で、該共重合体は、クロロホルムに溶解した。

クロロホルムの代わりにトルエンを用いても同じ結果であった。

実施例 7

< 蛍光特性の評価 >

- 10 共重合体 1 の 0.4 wt % クロロホルム溶液を石英上にスピンコートして共重合体 1 の薄膜を作製した。この薄膜の紫外可視吸収スペクトルと蛍光スペクトルとを、それぞれ紫外可視吸収分光光度計（日立製作所 UV 3500）及び蛍光分光光度計（日立製作所 850）を用いて測定した。蛍光強度の算出には、350 nm で励起した時の蛍光スペクトルを用いた。横軸に波数をとってプロットした
15 蛍光スペクトルの面積を、350 nm での吸光度で割ることにより蛍光強度の相対値を求めた。蛍光強度の相対値は 0.62 であった。

参考例 5

< 高分子蛍光体 2 の合成 >

- 2, 7-ジブロモ-9, 9-ジオクチルフルオレン（26.32 g、0.04
20 80 mol）、2, 7-ジブロモ-9, 9-ジイソペンチルフルオレン（5.6 g、0.0121 mol）及び 2, 2'-ビピリジル（22 g、0.141 mol）を脱水したテトラヒドロフラン 1600 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス（1, 5-シクロオクタジエン）ニッケル（0）{Ni(COD)₂}（40.01 g、

0.145 mol) を加え、60℃まで昇温し、8時間反応させた。反応後、この反応液を室温(約25℃)まで冷却し、25%アンモニア水200 mL/メタノール1200 mL/イオン交換水1200 mL混合溶液中に滴下して30分間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して風乾した。その後、トルエン1100 mL
5 に溶解させてからろ過を行い、ろ液をメタノール3300 mLに滴下して30分間攪拌した。析出した沈殿をろ過し、メタノール1000 mLで洗浄した後、5時間減圧乾燥した。得られた共重合体2の収量は20.47 gであった。高分子蛍光体2のポリスチレン換算の数平均分子量は 6.0×10^4 、重量平均分子量は 1.5×10^5 であった。

10 実施例8

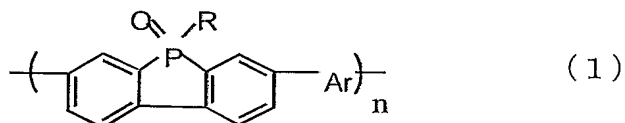
スパッタ法により150 nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に、ポリ(エチレンジオキシチオフェン)/ポリスチレンスルホン酸の溶液(バイエル社、Baytron P)を用いてスピコートにより50 nmの厚みで成膜し、ホットプレート上で120℃で10分間乾燥した。次に、上記で得た共重合体1と高
15 分子化合物4の混合物を1.5 wt%となるように調製したトルエン溶液を用いてスピコートにより1500 rpmの回転速度で成膜した。この時、共重合体1の混合量は30 wt%であった。更に、これを減圧下80℃で1時間乾燥した後、陰極バッファ層として、陰極として、カルシウムを約20 nm、次いでアルミニウムを約50 nm蒸着して、EL素子を作製した。なお真空度が、 1×10^{-4} Pa
20 以下に到達した後、金属の蒸着を開始した。得られた素子に電圧を印加することにより、この素子から552 nmにピークを有するEL発光が得られた。EL発光の強度は電流密度にほぼ比例していた。該素子は、約4.4 Vで輝度が 1 cd/m^2 を超え、最高0.34 cd/Aの効率を示した。

産業上の利用の可能性

25 本発明により、9-オキソ-9-ホスファフルオレン-2,7-ジイル骨格を主鎖に含む共重合体を用いた新規なEL素子を提供することができる。該EL素子は、液晶ディスプレイのバックライト又は照明用としての曲面状や平面状の光源、セグメントタイプの表示素子、ドットマトリックスのフラットパネルディスプレイ等の装置に好ましく使用できる。

請求の範囲

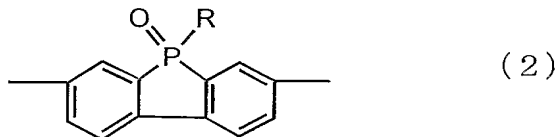
1. 少なくとも一方が透明又は半透明である一対の陽極及び陰極からなる電極、及び該電極の間に有機層を含むエレクトロルミネッセンス素子であって、該
- 5 有機層が、下記式（１）で表される、９－オキソ－９－ホスファフルオレン－２，７－ジイル骨格とアリーレン骨格を主鎖に含む共重合体を含むし、該有機層の膜厚が１ｎｍ～１０μｍである上記エレクトロルミネッセンス素子：



10

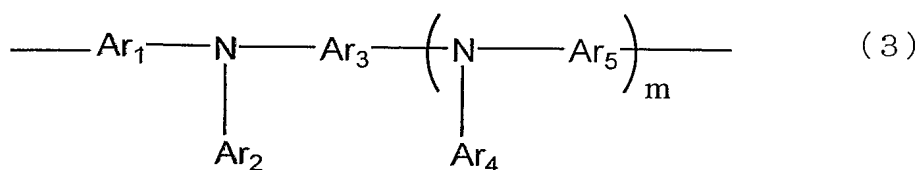
（式中、Rは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリー
ル基、アルキロキシ基、シクロアルキロキシ基、アラルキロキシ基又はアリーロ
キシ基を示す；Arはアリーレン基を示す；nは３～３０００の整数を示す）。

2. 少なくとも一方が透明又は半透明である一対の陽極及び陰極からなる電
- 15 極、及び該電極の間に有機層を含むエレクトロルミネッセンス素子であって、該
有機層が、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ であり、下記式
（２）及び式（３）で示される繰り返し単位を主鎖に含む共重合体を含むする上
記するエレクトロルミネッセンス素子：



20

（式中、Rは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリー
ル基、アルキロキシ基、シクロアルキロキシ基、アラルキロキシ基又はアリーロ
キシ基を示す）



(式中、 Ar_1 、 Ar_3 及び Ar_5 は、それぞれ独立にアリーレン基又は2価の複素環基を示す； Ar_2 及び Ar_4 は、それぞれ独立にアリール基又は1価の複素環基を示す； m は0～3の整数を示す)。

3. 前記共重合体において、式(2)及び式(3)で示される繰り返し単位の合計が、該共重合体が有する全繰り返し単位の50モル%以上であり、式(2)で示される繰り返し単位の合計が、式(2)及び式(3)で示される繰り返し単位の合計に対して10～90モル%である請求項2記載のエレクトロルミネッセンス素子。

4. 前記有機層が、前記共重合体と、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ であり、固体状態で蛍光を有する高分子化合物とを含む高分子組成物を含有する請求項2又は3記載のエレクトロルミネッセンス素子。

5. 前記有機層が発光層である請求項1～4のいずれか一項に記載のエレクトロルミネッセンス素子。

6. 前記有機層が更に正孔輸送性材料を含む請求項1～5のいずれか一項に記載のエレクトロルミネッセンス素子。

7. 前記有機層が更に電子輸送性材料を含む請求項1～5のいずれか一項に記載のエレクトロルミネッセンス素子。

8. 前記有機層が更に発光材料を含む請求項1～5記載のいずれか一項に記載のエレクトロルミネッセンス素子。

9. 前記有機層が更に発光材料並びに正孔輸送性材料及び／又は電子輸送性材料を含む請求項1～8のいずれか一項に記載のエレクトロルミネッセンス素子。

10. 前記電極の少なくとも一方と前記有機層との間に、該電極に隣接して導電性高分子を含む層を含む請求項1～9のいずれか一項に記載のエレクトロルミネッセンス素子。

11. 前記陰極と前記有機層との間に、該有機層に隣接して電子輸送層を含

む請求項 1 ～ 1 0 のいずれか一項に記載のエレクトロルミネッセンス素子。

1 2. 前記陽極と前記有機層との間に、該有機層に隣接して正孔輸送層を含む請求項 1 ～ 1 1 のいずれか一項に記載のエレクトロルミネッセンス素子。

1 3. 前記陰極と前記有機層との間に、該有機層に隣接して電子輸送層を含み、前記陽極と前記有機層との間に、該有機層に隣接して正孔輸送層を含む請求項 1 ～ 1 2 のいずれか一項に記載のエレクトロルミネッセンス素子。

1 4. 前記有機層が電子輸送層又は正孔輸送層であり、該有機層に接して発光層を有する請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のエレクトロルミネッセンス素子。

10 1 5. 請求項 1 ～ 1 4 のいずれか一項に記載のエレクトロルミネッセンス素子を用いることを特徴とする面状光源。

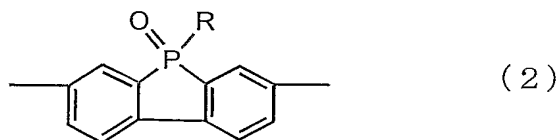
1 6. 請求項 1 ～ 1 4 のいずれか一項に記載のエレクトロルミネッセンス素子を用いることを特徴とするセグメント表示装置。

15 1 7. 請求項 1 ～ 1 4 のいずれか一項に記載のエレクトロルミネッセンス素子を用いることを特徴とするドットマトリックス表示装置。

1 8. 請求項 1 ～ 1 4 のいずれか一項に記載のエレクトロルミネッセンス素子をバックライトとして有することを特徴とする液晶表示装置。

1 9. ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ であり、下記式 (2) 及び式 (3) で示される繰り返し単位を主鎖に含む共重合体：

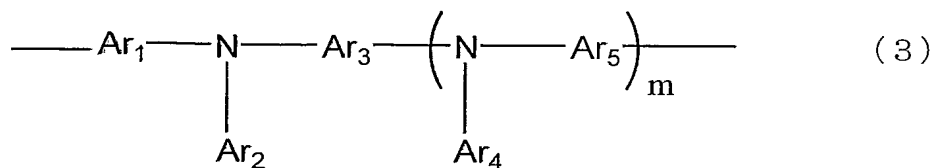
20



(式中、Rは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリー

25 キシ基を示す)

39



(式中、 Ar_1 、 Ar_3 及び Ar_5 は、それぞれ独立にアリーレン基又は2価の複素環基を示す； Ar_2 及び Ar_4 は、それぞれ独立にアリール基又は1価の複素環基を示す； m は0～3の整数を示す)。

20. 式(2)及び式(3)で示される繰り返し単位の合計が、該共重合体が有する全繰り返し単位の50モル%以上であり、式(2)で示される繰り返し単位の合計が、式(2)及び式(3)で示される繰り返し単位の合計に対して10～90モル%である請求項19記載の共重合体。

10 21. 請求項19又は20記載の共重合体と、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ であり、固体状態で蛍光を有する高分子化合物とを含む高分子組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12394

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09K11/06, H05B33/14, C08G61/12, C08G73/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09K11/06, H05B33/14, C08G61/12, C08G73/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-252065 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 14 September, 2000 (14.09.00), (Family: none)	1-21
P, X	WO 02/072661 A1 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY), 19 September, 2002 (19.09.02), (Family: none)	1, 5-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
25 February, 2003 (25.02.03)

Date of mailing of the international search report
11 March, 2003 (11.03.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K11/06、H05B33/14、C08G61/12、C08G73/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K11/06、H05B33/14、C08G61/12、C08G73/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)、REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-252065 A (住友化学工業株式会社) 2000.09.14 (ファミリーなし)	1-21
PX	WO 02/072661 A1 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 2002.09.19 (ファミリーなし)	1,5-18

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.02.03

国際調査報告の発送日

11.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

渡辺 陽子

4V

9279

電話番号 03-3581-1101 内線 3483